

PAT-NO: JP407258394A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07258394 A
TITLE: POLYETHYLENE NAPHTHALATE FOR BOTTLE
PUBN-DATE: October 9, 1995

INVENTOR- INFORMATION:

NAME
NAGANO, HIRONORI

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TEIJIN LTD	N/A

APPL-NO: JP06050250

APPL-DATE: March 22, 1994

INT-CL (IPC): C08G063/189, C08G063/189, B29C049/00, B29D022/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the naphthalate by selecting the amounts of the constituents of a specified catalyst and the ratio therebetween and specifying the optical characteristics of the obtained polymer.

CONSTITUTION: This naphthalate is a polyester made from an acid component based on naphthalenedicarboxylic acid and a glycol component based on ethylene glycol, and produced by using a catalyst comprising manganese compound, a phosphorus compound and an antimony compound and satisfying the relationships: 0.7mol≤Mn≤1.7mol, 0.5≤Mn/P≤1.2, and 1.0mol≤Sb≤3mol (wherein the amounts are represented in terms of the number of moles of the elements per 10⁶g of the acid component) and having a transmittance of 95%/cm or above to light at a wavelength of 400nm as measured by dissolving

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-258394

(43)公開日 平成7年(1995)10月9日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 63/189	NMZ			
	NMY			
B 29 C 49/00		7619-4F		
B 29 D 22/00		2126-4F		
// B 29 K 67:00				

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全5頁)

(21)出願番号	特願平6-50250	(71)出願人 000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22)出願日	平成6年(1994)3月22日	(72)発明者 長野 博紀 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山事業所内
		(74)代理人 弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 ポトル用ポリエチレンナフタレート

(57)【要約】

【目的】 熱安定性が良く、色相や透明性に優れたポトル用途のポリエチレンナフタレート樹脂の開発。

【構成】 ポリエチレンナフタレートであって、触媒としてMn、P、及びSbの化合物が下記式を満足する量比で含まれていて、特定のポリマー溶液における透明性が高いもの。

- 0.7モル≤Mn≤1.7モル
- 0.5≤Mn/P≤1.2
- 1.0モル≤Sb≤3.0モル

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルであって、触媒としてマンガン化合物、リン化合物及びアンチモン化合物が下記(1)～(3)の数式で表わされる量を含み、該ポリマーをヘキサフルオロイソプロパノール／クロロホルムとの2/3混合溶媒に10mg/mlで溶解させたときの400nm波長光の透過度(T_{400})が9.5%/cm以上であり、しかも該透過度(T_{400})と420nm波長光の透過度(T_{420})との差(ΔT)が3%/cm以下であるボトル用ポリエチレンナフタレート。

$$0.7 \text{モル} \leq M_n \leq 1.7 \text{モル} \quad \dots (1)$$

$$0.5 \leq M_n / P \leq 1.2 \quad \dots (2)$$

$$1.0 \text{モル} \leq S_b \leq 3.0 \text{モル} \quad \dots (3)$$

(但し式中の各金属元素は酸成分10⁶g当たりの金属モル数を示す。)

【請求項2】 アンチモン化合物が酢酸アンチモンである請求項1記載のポリエチレンナフタレート。

【請求項3】 ボトルに成形した際の胴部ヘーズ(厚さ0.2mmのとき)が1.5%以下である請求項1に記載のポリエチレンナフタレート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリエチレンナフタレートに関し、更に詳しくは、熱安定性が良好であり、色相、透明性及びガスバリアー性に優れ、ボトルの成形に有用なポリエチレンナフタレート組成物に関する。

【0002】

【従来技術及び発明が解決しようとする課題】 PENは、ポリエチレンテレフタレート(以下PETと略記する)に比べて、耐熱性、ガスバリアー性、機械的強度等の基本物性が優れていることから、ボトル容器、シート材を中心とした包装材料として有用である事が予測されており、PETとPENのブレンドやPENのみを単独で使用したりする数多くの包装材の提案が行われている。

【0003】 ボトルを中心とした包装材料においては一般に色相と透明性の良好なものが強く望まれている。PENは、基本的にPETと同様な触媒系で反応出来るものの、チタン化合物を触媒として用いた場合には重合中の着色が激しく、色相が悪くなることから、チタン化合物以外の触媒を用いるべきである。ところが、以外にもPENはPETに比べボトル成形時の白化が大きく透明性の面で問題があった。その後、この透明性を阻害する原因について調べた結果、主に触媒として用いたもの及びポリマー成分と化合物を成形したものとが析出物となり、それがポリマー内部及び又は表面層に存在する事で光学的散乱をまねき、透明性が損われたものと推定された。一方、この触媒等による析出物の生成を低減せしめ

る手段として、特定の触媒種、量、比率を限定する事が提案されており、この触媒系についてのPENの透明性は、確かに向上効果が認められるものの、色相及び熱安定性の面で充分満足のゆくものではなく、またボトル用途に関する効果については記載がされてない。

【0004】 本発明者は、上記実情にかんがみ、鋭意検討した結果、特定の触媒の種、量及び比率を選択し、得られたポリマー溶液の光学特性がある特性値を満たした際に、ボトル成形時の熱安定性も良好であって、成形品として透明性、色相に優れたポリエチレンナフタレートが得られることを見出し、本発明に到った。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルであって、触媒としてマンガン化合物、リン化合物及びアンチモン化合物が下記(1)～(3)の数式で表わされる量を含み、該ポリマーをヘキサフルオロイソプロパノール／クロロホルムとの2/3混合溶媒に10mg/mlで溶解させたときの400nm波長光の透過度(T_{400})が9.5%/cm以上であり、しかも該透過度(T_{400})と420nm波長光の透過度(T_{420})との差(ΔT)が3%/cm以下であるボトル用ポリエチレンナフタレートである。

$$0.7 \text{モル} \leq M_n \leq 1.7 \text{モル} \quad \dots (1)$$

$$0.5 \leq M_n / P \leq 1.2 \quad \dots (2)$$

$$1.0 \text{モル} \leq S_b \leq 3.0 \text{モル} \quad \dots (3)$$

(但し式中の各金属元素は酸成分10⁶g当たりの金属モル数を示す。)

30 30 以下に本発明について説明する。

【0006】 ここに「主たる」とは、70モル%を超えて、好ましくは80モル%を超えることを言う。従って30モル%未満の他の成分が共重合又は混合体として含有されてもよい。

【0007】 本発明において、「ナフタレンジカルボン酸」とは、例えば2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体を主たる対象とするが、その一部(30モル%未満)を、他のジカルボン酸、例えばシュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；またテレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；ヘキサフルオロテレフタル酸、デカリンジカルボン酸、テレラリンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸；グリコール酸、p-オキシ安息香酸などのオキシ酸などで置き換てもよい。また酸成分のエステル形成性誘導体としては、低級アルキルエステル、フェニルエス

テル、酸無水物などを挙げることができる。

【0008】さらに「グリコール成分」とは、エチレングリコールを主たる対象とするが、その一部(30モル%未満)を他のグリコール、例えばテトラメチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族シオール；シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメチゴールなどの脂環族ジオール；ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスヒドロキシエトキシビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールAなど、芳香族ジオールなどで置き換えてよい。また、通常のポリエステルの如く、リン等の熱安定剤、ヒンダードフェノール等の抗酸化剤、ベンゾトリアゾール、ヒドロキシベンゾフェノン、シアノアクリレート等の紫外線吸収剤、酸化チタン、カーボンブラック、テラゾールブルー等の顔料、染料、タルク等の核剤、高級脂肪酸塩等の結晶化促進剤、離型剤等々が添加されていても何らさしつかえない。

【0009】さらに本発明における実質的に線状である範囲の量、例えば全酸成分に対し2モル%以下の量で、3官能以上のポリカルボン酸またはポリヒドロキシ化合物、例えばトリメリット酸、ペンタエリスリトール等を共重合したものも含まれる。

【0010】本発明におけるポリエチレンナフタレートは、従来からのポリエステルの製造方法によって製造することができるが、エステル交換法、すなわちナフタレンジカルボン酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとを反応させて製造するのが好ましく、この反応においてナフタレンジカルボン酸の低級アルキルエステルの一部(例えば20モル%以下)を他の酸成分で置換してもよく、またグリコールの一部(例えば20モル%以下)を他のグリコール成分で置換してもよい。

【0011】ナフタレンジカルボン酸の低級アルキルエステルとしては、例えば、ジメチルエステル、ジエチルエステル、ジプロピルエステル等を挙げることができ、特にジメチルエステルが好ましい。

【0012】本発明におけるポリエチレンナフタレートの製造においては、ナフタレンジカルボン酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとの反応で、まず酸成分 10^6 gに対して、マンガンの元素量が合計0.7～1.7モルとなる反応系に可溶なマンガン化合物を添加し、エステル交換反応を行う。(以下、モルとは酸成分 10^6 g当たりのモル数を示す。)。さらにこの量は、1.0～1.5モルであることが好ましい。エステル交換触媒として酸成分に対するマンガン化合物の添加量が上記の1.7モルを超えると、触媒残渣による析出粒子の影響でボトルに成形した場合に表面平坦性が悪化し、その結果ボトルの透明性が不良となり、好ましくない。他方、該添加量が0.7モル未満では、エステル交換反応が不充分となるばかりか、その後の重合反応も遅く好ましくない。

【0013】次いで、エステル交換反応が実質的に完結した時に、エステル交換反応触媒の一部を失活させるためにリン化合物を添加するが、リン化合物に対するエステル交換反応触媒、すなわちマンガン化合物の添加量のモル比[Mn/P]は0.5～1.2が好ましい。特に好ましくは0.6～1.1の範囲である。このモル比が0.5に満たない場合にはリン触媒残渣による析出粒子の影響でフィルムに成形した場合に表面平坦性が悪化し、他方該モル比が1.2を超える場合には、リン化合物により失活されないマンガン化合物の活性により、ポリエチレンナフタレートの熱安定性が悪化し、ボトルに成形した場合に色相が不良となり、好ましくない。

【0014】本発明に用いるマンガン化合物は、特に限定されないが、酸化物、塩化物、炭酸塩、カルボン酸塩等が好ましく、特に酢酸塩、即ち酢酸マンガンが好ましい。

【0015】その後、反応生成物を重縮合反応させてポリマーとするが、前記反応生成物に重縮合反応の主たる触媒としてアンチモン化合物を添加する。なお、アンチモン化合物は、エステル交換反応開始前に添加してもよい。ここで、該アンチモン化合物の量はアンチモン元素量として1.0～3.0モルの範囲であることが必要である。この添加量が3.0モルを超えると、長時間のボトルの成形を行った場合、アンチモン化合物に起因する析出物がボトルの欠点となり好ましくない。他方、該添加量が1.0モル未満となると、重縮合反応性に劣り、生産性不良となり、実質的に好ましくない。

【0016】本発明に用いるアンチモン化合物は、酸化物、塩化物、炭酸塩、カルボン酸塩等が好ましく、特に30酢酸塩、即ち酢酸アンチモンを用いたとき、他の化合物に比べポリマーの析出粒子が少なく、ボトルの透明性が向上する。

【0017】また、リン化合物としてはトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、リン酸等が挙げられる。好ましくはトリメチルホスフェートであるが、特に限定されるものではない。

【0018】本発明においてポリエチレンナフタレートは、該ポリマーをヘキサフルオロイソプロパノールとクロロホルムとの2:3混合溶媒に $10\text{mg}/\text{mL}$ で溶解させたときの 400nm 波長光の透過度(T_{400})が95%/ cm 以上であることが必要であり、好ましくは97%/ cm 以上である。さらに、この透過度(T_{400})と 420nm 波長光の透過度(T_{420})との差(ΔT)が3%/ cm 以下であることが必要である。

【0019】本発明における T_{400} および ΔT は、ポリエチレンナフタレートポリマー中の析出粒子、触媒残渣、異物などの外乱、さらには重合時の熱劣化などに大きく影響される。 T_{400} が95%/ cm 未満、あるいは50 ΔT が3%/ cm を超える場合、ボトル成形に使

用した際、フロー延伸時に白化を生じる上、色相も黄味が強く好ましくないものとなる。

【0020】本発明のポリエチレンナフタレートは、優れた透明性、色相、熱安定性をもち、更に高いガスバリアー特性を有しているため、ジュース、清涼飲料、炭酸飲料などのボトル容器素材として非常に有用である。

【0021】尚、本発明のポリエチレンナフタレートを用いたボトル成形は、その成形法によって制限される事はなく、例えば“インジェクションプロー、ダイレクトプロー、二軸配向プローなど通常PETで用いられている方法が利用出来る。但し、成形したボトルのヘーズが高いと、（透明性に欠け商品価値がなく、特にヘーズ（疊り度）として、1.5%以下のものが強く望まれている。

【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない範囲で実施例に限定されるものではない。尚、実施例での「部」は重量部を意味する。また実施例での各特性値の測定は下記の方法による。

判定基準：

熱劣化指数	≤ 0.05	0.05 < ノ	ノ ≤ 0.10
		ノ	△

0.10 < ノ

*20

*・固有粘度 [η]

フェノール/テトラクロロエタン（成分比：3/2）溶媒を用い、35°Cで測定した溶液粘度から算出する。

・400 nmおよび420 nm波長光の透過光強度（T₄₀₀、T₄₂₀）

ポリエチレンナフタレートポリマー0.25 gをヘキサフルオロイソプロパノールとクロロホルムとの2:3混合溶媒に溶解させ、25 mL溶液に調製後（10 mg/mL）、島津製作所製自記分光光度計UV-3101Pにより400 nmおよび420 nm波長光の透過度（T₄₀₀ およびT₄₂₀、単位=%/cm）を測定する。

・熱安定性

プレフォーム成形前後のポリマーの固有粘度より下記式を用いて熱劣化指数を求め、ポリマーの熱安定性評価を行う。

$$\text{熱劣化指数} = ([\eta_0] / [\eta_1]) - 1$$

ただし、[η₀]：プレフォーム作成前のポリマーの固有粘度

[η₁]：成形プレフォームの固有粘度

熱安定性○

ノ △

ノ ×

※テル交換反応を終了させた。

【0024】次に酢酸アンチモン0.049部（1.64モル）を添加した後、引続き高温高真空中で常法通り重縮合反応を行ない、その後、常法によって大量の流水中に抜出しストランド型のチップを得た。これら得られたポリマーは目標とすべく[η] 0.60であり、その30時の重合反応時間は110分間であった。

【0025】【実施例2～7、比較例1～6】酢酸マグネシウム4水塩、トリメチルfosfate及び酢酸アンチモン又は、三酸化アンチモンの量、比率などを表1に示す様に変更する以外は、基本的に実施例1と同様にして行った。

【0026】また、これらの得られたポリマーの品質及び各評価結果についても合せて、表1に示した。

【0027】

【表1】

・C a 1 (色相)

ポリマーベレットを160°Cにおいて90分間乾燥機で熱処理し、結晶化させた後、カラーマシン社製CM-7500型カラーマシンで測定する。

・ボトルヘーズ：ポリマーを160°Cで7時間乾燥した後、名機製作所製の射出成形機ダイナメルタ-M-100DMを用い、シリンダー温度300°C 50gのアリフォームを成形し、これをプロー延伸して、内容積1.5リットル、胴部肉厚0.2mmのボトルとした。この直胴部を切取り、ヘーズメーター（日本電色工業モデル1001DP）を用いヘーズを測定する。

【0023】【実施例1】2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル100部とエチレングリコール60部とを、エステル交換触媒として酢酸マンガン4水塩0.03部（1.23モル）を使用して、常法に従ってエステル交換反応させた後、トリメチルfosfate0.023部（1.64モル）を添加し、実質的にエス※40

	触媒量(モル) [†]			触媒出率 Mn/P	重合時間 (分)	[η]	c o l L/b	T ₄₀₀ %	△T %	熱安定性 ボトルヘーズ (%)
	Mn	P	Sb							
実施例1	1. 2.3	1. 6.4	Sb (oAc) ₃	=1. 6.4	0. 7.5	1.1.0	0. 6.0	7.0/3. 0	9.7. 8	1. 8 ○
2	0. 8.0	1. 0.7	"	=1. 6.4	"	1.2.0	"	7.1/3. 2	9.8. 0	1. 5 ○
3	1. 6.0	2. 1.3	"	=1. 6.4	"	1.1.0	"	7.1/3. 3	9.7. 2	2. 0 ○
4	1. 2.3	1. 1.2	"	=1. 6.4	1. 1.0	1.1.5	"	7.0/2. 5	9.6. 5	2. 1 ○
5	"	1. 6.4	"	=2. 4.6	0. 7.5	1.0.5	"	6.8/2. 8	9.6. 0	2. 3 ○
6	"	"	Sb ₂ O ₃	=1. 6.4	"	1.1.0	"	6.8/3. 8	"	2. 0 ○
7	"	1. 8.9	"	=1. 6.4	0. 6.5	1.2.5	"	6.7/3. 9	9.5. 7	2. 1 ○
比較例1	1. 8.4	2. 4.6	Sb (oAc) ₃	=1. 6.4	0. 7.5	1.1.0	0. 6.0	6.8/4. 0	9.4. 8	3. 1 △
2	0. 6.5	0. 8.7	"	=1. 6.4	"	1.8.0	0. 5.0	6.5/4. 5	9.3. 1	1. 7 ○
3	1. 2.3	2. 5.0	"	=1. 6.4	0. 4.9	1.2.0	0. 6.0	6.8/2. 9	9.2. 0	1. 5 ×
4	"	0. 8.2	"	=1. 6.4	1. 5.0	1.1.5	"	6.9/4. 8	9.6. 5	3. 7 ×
5	"	1. 6.4	"	=3. 2.8	0. 7.5	9.5	"	6.3/2. 9	9.2. 8	3. 6 △
6	"	"	Sb ₂ O ₃	=0. 9.5	"	(180)	0. 5.7	7.2/4. 1	9.7. 0	2. 4 ○

†) 触媒分10⁶ g 当りのモル数

【0028】これらの結果より、触媒量が少なすぎると反応性が悪く、生産性に問題を生じ【比較例2, 6】、逆に、多すぎたり【比較例1, 5】、Mn/P比率が適正でなかつたりすると【比較例3, 4】、色相(透過度)の悪化や成形時のボトル白化現象を生じる事が明かとなつた。

*【0029】

【発明の効果】本発明のポリエチレンナフタレートは、熱安定性、色相、透明性にすぐれ、ボトル形成時の白化(疊り)もなく、商品価値の高いボトル成形品を得る事が出来る。

*